计算模拟研究挥发性有机胺的大气转化机制与动力学

马芳芳, 谢宏彬*, 陈景文

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: hbxiel@dlut.edu.cn

2020-06-27 收稿, 2020-08-01 修回, 2020-08-03 接受, 2020-08-04 网络版发表

国家自然科学基金(21677028, 21876024)资助

摘要 对流层大气包含大量的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs), 种类可高达10万种. 研究表明, VOCs的大气转化对于O₃和二次有机气溶胶的形成起着重要作用. 因此, 获取VOCs的大气转化机制与动力学是量化VOCs区域或全球大气质量影响所需的重要信息. 有机胺是一类重要的VOCs, 其来源包括天然源和人为源. 特别是, 随着基于胺溶液的燃烧后CO₂捕捉技术的大规模应用, 将会排放大量的挥发性有机胺, 进而增加大气中有机胺的种类和浓度. 近年来, 越来越多的科学家开始关注基于胺溶液的CO₂捕捉单元释放的有机胺的大气转化机制与动力学. 本文在早期关于有机胺的大气转化综述的基础上, 重点介绍2012年以来, 国内外学者采用计算模拟方法研究CO₂捕捉单元释放的有机胺的大气转化机制与动力学的最新进展, 展望有机胺大气转化的未来研究方向.

关键词 挥发性有机化合物, 燃烧后CO₂捕捉, 有机胺, 计算模拟, 大气转化机制与动力学

对流层大气包含大量的挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs), 种类可高达10万种^[1], 其来源包括天然源(如植物排放、森林火灾等)和人为源(如汽车尾气、工业过程、溶剂使用等)^[2,3]. 在全球尺度上, VOCs天然源的排放高于人为源, 但是在城市及其周边地区, 人为源是VOCs的主要来源^[2,3]. 一般认为, 汽车尾气是一些发展中国家大城市(如中国北京)VOCs的主要来源^[4-6]. 最近的研究发现, 对于一些发达国家的城市(如美国洛杉矶)地区, VOCs的来源正在从以交通运输为主向挥发性化学品(如农药、涂料、印刷油墨、个人护理品等)的释放为主转变^[7-9]. 释放到大气中的VOCs可以发生多种大气转化, 如被自由基·OH、·Cl、NO₃等氧化. 研究发现, VOCs的大气转化对于O₃和二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)的形成起着重要作用^[10-12]. 因此, 精确描述VOCs的大气化学有利于量化其对区域或全球大气质量的影响.

有机胺是一类重要的VOCs, 占气相总有机氮的10%^[13]. 目前在大气中已检测到约160种有机胺, 其来源包括天然源(如海洋、生物质燃烧等)和人为源(如畜牧业、食品加工等)^[14]. 此外, 随着基于胺溶液的燃烧后CO₂捕捉(post-combustion CO₂ capture, PCCC)技术的推广, 该捕捉单元释放的有机胺将会是大气有机胺的一个重要人为源^[14,15]. 以目前应用最广泛的30%乙醇胺(MEA)水溶液为捕捉剂为例, 据估计, 每捕捉100万t CO₂就会释放80~320 t MEA到大气中^[16,17]. 此外, 有机胺捕捉试剂在捕捉单元中还能够发生降解^[18], 其降解产生的费用占有有机胺捕捉CO₂总成本的10%^[19]. 有机胺降解产物包括一些低分子量有机胺(如甲胺、二甲胺、三甲胺)、氨气、酰胺、亚硝胺、醛等, 它们会伴随着有机胺释放到大气中^[16,18,20,21]. 因此, 随着基于胺溶液的PCCC技术的大规模应用, CO₂捕捉单元有机胺的排放将会增加大气中有机胺的种类和浓度. 近年来,

引用格式: 马芳芳, 谢宏彬, 陈景文. 计算模拟研究挥发性有机胺的大气转化机制与动力学. 科学通报, 2020, 65: 2863–2879

Ma F F, Xie H B, Chen J W. Computational study on atmospheric transformation mechanisms and kinetics of volatile amines (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2863–2879, doi: [10.1360/TB-2020-0784](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0784)

越来越多的科学家开始关注基于胺溶液的CO₂捕捉单元释放的有机胺的大气转化机制与动力学。

一般来说,进入到大气中的有机胺可以发生多种气相转化,如被大气中活性较高的自由基氧化生成亚胺、酰胺、亚硝胺或其他降解产物^[14,22]。特别是致癌性亚硝胺/硝胺的形成是近年来大气科学家一直关注的热点问题。此外,有机胺作为大气中一种重要的碱性化合物,还可能通过酸碱反应稳定大气中的酸性气体(无机酸^[23-43]或有机酸^[44-50])形成的团簇,进而贡献大气颗粒物的形成与长大。获得有机胺大气转化信息有实验和计算模拟两种方法^[51,52]。仅采用实验方法难以检测到短寿命的中间体如过渡态等,难以辨别分子之间的相互作用(如分子团簇的各个分子之间),难以揭示有机胺大气转化的微观机制,需要消耗大量的人力和物力。而与实验相比,计算模拟方法则可以突破实验方法的局限,不仅能够从分子水平上理解微观的反应机制、预测反应位点、判断最佳反应路径,还可以快速预测反应的动力学参数。尤其是近年来随着量子化学算法和计算机性能的提升,计算模拟方法在大气环境化学方面得到了广泛的应用,推动了大气环境计算化学的发展。

近10年来,前人已综述了有机胺的来源、浓度、健康效应、热力学参数、气相、液相和多相化学等^[14,53-56]。此外,Nielsen等人^[22]在2012年综述了CO₂捕捉单元释放的有机胺的气相和液相转化。因此,本文重点总结2012年以后,国内外学者采用计算模拟方法研究CO₂捕捉单元释放的有机胺的大气转化机制与动力学的新进展,并提出我们对未来有机胺的大气转化研究的展望,以克服当前对于有机胺大气化学研究的局限性,进一步完善对于含氮有机物化学的认识和理解。

自2012年以来,国内外学者采用计算模拟方法研究CO₂捕捉单元释放有机胺的大气转化包含的有机胺可以分为两类:一类是直接用于捕捉CO₂的有机胺,主要包括使用最广泛的MEA及其替代品哌嗪和其他环状胺;另外一类是有机胺降解的小分子胺产物,主要包括叔胺、酰胺、亚胺和其他典型小分子有机胺(如甲胺和二甲胺)。针对以上两种类型的有机胺,主要开展了以下3方面的研究:(1)不同种类的自由基引发有机胺的大气转化及生成致癌性亚硝胺的结构依赖性;(2)有机胺参与新粒子形成(new particle formation, NPF)的可行性;(3)有机胺的大气氧化是否能够贡献SOA。下面分类介绍有机胺的大气转化。值得指出的是,本文中出现的

的计算方法A/B写法的含义为:A表示单点能的计算方法;B表示结构优化和频率的计算方法。

1 用于捕捉CO₂的有机胺的大气转化

1.1 乙醇胺的大气转化

1.1.1 ·OH引发MEA的大气氧化

Xie等人^[57]采用M06-2X/aug-cc-pVTZ//M06-2X/6-311++G(d,p)方法和小曲率改进的正则变分过渡态理论(ICVT/SCT)相结合的方法研究了·OH引发MEA的大气转化机制与动力学(图1),包括·OH引发MEA的初级反应及引发反应生成的重要MEA自由基的后续反应。研究发现,·OH可以夺取MEA上N的α-C和β-C及N和O原子上的H分别生成MEA-α、MEA-β、MEA-N和MEA-O自由基,产物分支比(*f*)分别为39%、43%、17%和1%,指出之前实验推测的MEA-α自由基并不是唯一产物。基于ICVT/SCT理论计算得到298 K温度下的MEA与·OH的反应速率常数(*k*_{OH})为 $7.27 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,与实验报道MEA的*k*_{OH}值((7.02 ± 0.46), (9.3 ± 1.0)和(7.61 ± 0.76) $\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)相近^[58-60]。此外,Manzoor等人^[61]采用M06-2X/6-31G(2d,p)方法和过渡态理论(TST)同样研究了·OH与MEA的反应,但主要关注能够生成致癌性亚硝胺的前驱体MEA-N自由基的过程。发现·OH夺取N-H的反应途径只占5%,其他95%是夺取C-H和O-H的途径,预测的夺取N-H渠道的占比低于实验值(8%^[62]、15%^[59]和38%^[63])以及Xie等人^[57]的预测值(17%)。对于Xie等人^[57]和Manzoor等人^[61]理论计算得到的N-H途径的占比存在差异的原因主要有以下3方面原因:(1)计算方法上,Manzoor等人^[61]采用的量子化学方法(M06-2X/6-31G(2d,p))低于Xie等人^[57]采用的量子化学方法(M06-2X/aug-cc-pVTZ//

图1 ·OH引发MEA大气氧化的示意图^[57]
Figure 1 Scheme for ·OH-initiated atmospheric oxidation of MEA^[57]

M06-2X/6-311++G(d,p)); (2) 反应物构型选择上, Xie等人^[57]考虑了所有可能MEA构型的贡献, 而Manzoor等人^[61]仅使用一种MEA构型; (3) 每条反应路径的反应速率常数的计算上, Manzoor等人^[61]是采用TST理论的计算公式进行计算, 而Xie等人^[57]是直接采用双水平直接动力学方法并结合了小曲率隧道效应校正的ICVT方法进行计算. 因此, 以上的3个原因可能是造成Xie等人^[57]的计算值更接近于实验值的原因.

针对·OH与MEA反应生成的重要自由基MEA- α 和MEA- β , da Silva^[64]和Xie等人^[57]分别对MEA- α 和MEA- β 自由基的后续反应进行了研究. da Silva^[64]采用G3SX方法和主方程RRKM理论(RRKM/ME)计算了MEA- α 与O₂的反应机制与动力学. 发现MEA- α 自由基与O₂反应主要通过加成中间体最终生成2-亚氨基乙醇(NH=CHCH₂OH)和HO₂·, 该过程的反应速率常数(k_{O_2})为 $2.98 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (298 K). 类似地, Xie等人^[57]发现MEA- β 自由基与O₂反应同样通过加成中间体, 最终生成胺基乙醛(NH₂CH₂CHO)和HO₂·, 该过程的 k_{O_2} 为 $2.89 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (298 K), 与反应MEA- α +O₂的 k_{O_2} 值类似. 重要的是, Xie等人^[57]首次指出实验中难以确定结构的质谱信号 m/z 60.044(C₂H₆NO⁺)^[60]应该对应的是氨基乙醛和2-亚氨基乙醇的混合物, 而不是它们中的一种.

1.1.2 ·Cl引发MEA的大气氧化

除了·OH外, 大气中还存在另外一种反应活性高的氧化剂·Cl. 尽管·Cl浓度([·Cl])比·OH浓度([·OH])低([·Cl]/[·OH]=1%~10%)^[65,66], 但其与大多数有机污染物的反应速率常数至少是对应·OH的10倍^[67~69]. 之前一直认为·Cl主要是通过海盐的多相反应生成^[66], 近年来, 随着·Cl的前驱体ClNO₂和Cl₂在内陆地区的不断检出^[66,70~76], 使得越来越多的科学家开始关注·Cl对有机污染物转化的贡献. Nielsen等人^[22]在综述中也提到了·Cl对有机胺的转化的重要性.

Xie等人^[77]在前期·OH引发MEA的大气氧化工作的基础上, 进一步采用量子化学计算(CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31+G(3df,2p)方法和RRKM/ME理论研究了·Cl引发MEA的大气氧化, 并评估了·Cl对MEA转化和致癌性亚硝胺生成的贡献. 研究发现, 由于·Cl与MEA的N原子能够形成稳定的两中心三电子键(2c-3e)(图2), 使得·Cl夺取MEA的N-H生成MEA-N自由基为最佳反应路径. 生成的MEA-N自由基与C中心自由基的

比值约为17:1, 这与·OH引发的反应不同. 利用主方程方法计算得到, 在温度为298 K条件下, MEA+·Cl的总反应速率常数(k_{Cl})为 $3.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 是·OH引发MEA的 k_{OH} 值的5倍. 在200~376 K温度范围内, k_{Cl} 呈现负的温度依赖性. 对于生成的重要的MEA-N自由基, Manzoor等人^[61]和Xie等人^[77]都对MEA-N自由基的后续反应(自身异构与解离及与大气中的O₂/NO_x的双分子反应)开展了研究. Xie等人^[77]使用的理论方法(CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31+G(3df,2p))的可靠性高于Manzoor等人^[61]使用的理论方法(M06-2X/6-31G(2d,p)). 对于MEA-N自由基的自身异构与解离, Xie等人^[77]发现该过程很难发生(反应能垒>24 kcal mol⁻¹). 对于MEA-N+O₂的反应, 两个课题组都发现MEA-N自由基与O₂可以发生O₂加成和直接氢夺取两种反应机制. 不同的是, Manzoor等人^[61]发现直接氢夺取途径的能垒比加成途径的能垒高3.6 kcal mol⁻¹, 而Xie等人^[77]首次指出直接氢夺取生成亚胺和HO₂·是MEA-N+O₂的最佳反应路径(反应能垒为6.4 kcal mol⁻¹), 该过程的 k_{O_2} 值为 $2.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (298 K). 此外, 不同于Xie等人^[77]和前人的研究^[78], Manzoor等人^[61]还发现O₂加成并不是一个无能垒的过程, 通过RRKM理论和TST理论计算得到温度为298 K条件下的 k_{O_2} 值分别为 2.5×10^{-16} 和 $3.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 可以看出两种方法得到的数据差别很大, TST水平下的结果与Xie等人^[77]的结果类似. 对于MEA-N+NO_x的反应, 他们都认为MEA-N+NO_x反应生成致癌性的亚硝胺/硝胺是最佳反应路径. 在温度为298 K条件下, Xie等人^[77]计算得到的MEA-N+NO的反应速率常数(k_{NO})为 $6.99 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 且MEA-N自由基与NO反应生成致癌性亚硝胺的 f 值>70%. 基于计算得到的 k_{O_2} 和 k_{NO}

图2 以甲胺为例, N-Cl形成的2c-3e键的分子轨道和结构特征^[80]. (a) 分子轨道的简单示意图; (b) 分子轨道的电子结构示意图; (c) 2c-3e键的 σ 键轨道图; (d) 2c-3e键的 σ 反键轨道图

Figure 2 Molecular orbitals and structural characteristics of N-Cl 2c-3e bonds by taking methylamine as a case. (a) Simple molecular orbital representation; (b) contributing electronic structures; (c) σ bonding orbital diagram of 2c-3e bonds; (d) σ -antibonding orbital diagram of 2c-3e bonds

值,进一步计算得到 $k_{\text{O}_2}/k_{\text{NO}}$ 的比值为 4.1×10^{-6} ,与前人报道的 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 自由基的实验值 1.5×10^{-6} 接近^[79],间接验证了方法的可靠性.此外,Xie等人^[77]对比了MEA-N自由基与 O_2 和 NO 反应的竞争性,发现当大气中 NO 的浓度 $([\text{NO}]) \geq 5$ ppb(part per billion,城市污染大气常见浓度)时,与 NO 反应在MEA-N自由基的去除过程中起着十分重要的作用.计算得到 $\cdot\text{Cl}$ 对MEA的转化和致癌性亚硝胺形成的贡献分别是 $\cdot\text{OH}$ 的5%~50%和25%~250%.将来在评估有机胺的大气转化及生成致癌性亚硝胺的环境风险时,应该更多地考虑 $\cdot\text{Cl}$ 的贡献.

1.1.3 克里奇自由基(sCIs)引发MEA的大气氧化

sCIs作为烯烃和臭氧的氧化产物,同样具有强的氧化性.近年来由于其在 $\cdot\text{OH}$ 循环、 SO_2/NO_2 氧化、有机酸/无机酸的去除、气溶胶形成等起着重要的作用^[81],得到了科学家的广泛关注.

Ma等人^[82]采用密度泛函理论计算和从头算动力学模拟分别研究了sCIs与MEA在气相和气液界面的反应机制,重点考虑MEA含有的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 基团与sCIs反应的协同作用.选择了顺式(*syn*)-和反式(*anti*)-两种构型的 CH_3CHOO (简称为C2 sCIs)与4种不同构型的MEA(*g'Gg'*、*tGt*、*tGg'*和*tTg*)进行气相反应的计算.具有*g'Gg'*和*tGg'*构型,MEA中 $-\text{OH}$ 基团的存在,使得 $-\text{NH}_2$ 更容易加成到C2 sCIs与OO相连的C原子上形成加成中间体,说明*g'Gg'*和*tGg'*构型的MEA中的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 基团与C2 sCIs反应时具有协同作用.MEA与*anti*- CH_3CHOO 的反应比其与*syn*- CH_3CHOO 的反应更容易,推测这主要是因为*anti*- CH_3CHOO 的分子结构比*syn*- CH_3CHOO 更具有伸展性,使得 $-\text{NH}_2$ 加成到C2 sCIs的与OO相连的C原子上的空间位阻较小.此外,以反应活性高的*anti*- CH_3CHOO 和具有最稳定构型的*g'Gg'*型MEA为例,研究了两者在有无 H_2O 分子介导时在气液界面的反应机制.研究发现,在有 H_2O 参与的反应中,*g'Gg'*型MEA的 $-\text{NH}_2$ 基团上的H转移到邻近的 H_2O 上, H_2O 把自身的H转移到*anti*- CH_3CHOO 的端O上,同时,*g'Gg'*型MEA中的N加成到*anti*- CH_3CHOO 与OO相连的C上形成一个新的加成产物.说明 H_2O 能够作为质子转移的桥梁参与*anti*- CH_3CHOO 与MEA的反应.进一步使用CVT/SCT理论计算了4种构型的MEA与C2 sCIs的反应速率常数,并通过4种构型的玻尔兹曼占比,计算了MEA与C2 sCIs的总反应速率常数.C2 sCIs与 $-\text{NH}_2$ 基团的反应速率常数比与其与 $-\text{OH}$ 基团的反应速率常数高2~3个数量级.因此,相比于 $-\text{OH}$ 基团,C2 sCIs更容易

与MEA的 $-\text{NH}_2$ 基团反应.在温度为298 K条件下,*anti*- CH_3CHOO 与MEA的 $-\text{NH}_2$ 基团的总反应速率常数为 $4.26 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,比其与 H_2O 反应的速率常数($5.21 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)高4个数量级.说明在低相对湿度的条件下,MEA与sCIs的反应对sCIs和MEA两者的去除都起着重要作用.

1.1.4 参与基于含S酸的成核

目前普遍认为硫酸(SA)在NPF过程中起着重要作用^[23,36].然而,随着世界范围内对于 SO_2 的管控, SO_2 的氧化产物SA的浓度将会降低^[83],因此,SA驱动的李氏对大气颗粒物的形成将可能会降低.甲磺酸(MSA)是一种重要的含S的酸类化合物.一般认为,在海洋边界层,MSA的浓度为SA浓度的10%~100%^[84,85].研究发现,MSA可能参与大气成核过程,在一定条件下,MSA和SA驱动的成核对大气颗粒物形成的贡献相当^[83].由于MSA和SA同属于无机含S酸,推测能促进SA成核的前驱体也会对MSA有促进效应,但是由于两者结构的差异,可能会造成同一前驱体促进两者成核的潜力不同.MEA作为一种有机碱,其也可能通过酸碱反应促进基于含S酸(SA和MSA)的李氏.

Xie等人^[86]采用DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\omega\text{B97X-D}/6-31++\text{G}(\text{d,p})$ 方法和大气团簇动力学(ACDC)模型研究了MEA促进SA成核的潜力,并评估MEA参与SA成核对其转化的贡献.首先计算MEA与SA分子团簇 $((\text{MEA})_m(\text{SA})_n, n=0, 1, 2, 3, 4)$ 的形成热力学信息,在此基础上,采用ACDC模型计算团簇的动力学信息.MEA与SA形成的团簇是通过先加SA后加MEA的过程长大的.MEA在ppt(part per trillion)浓度水平时能够促进SA成核,其促进潜力低于目前已知的促进SA成核潜力最强的二甲胺(DMA),但远大于甲胺(MA)(图3),与这3种有机胺的碱性的顺序不同($\text{MEA} < \text{MA} < \text{DMA}$).这种高的促进潜力来自MEA的 $-\text{OH}$ 基团可以提供额外的氢键,进而增强团簇的稳定性.首次提出,除了胺的碱性,有机胺的非胺基基团形成氢键的能力在促进基于SA成核中的重要作用.在此基础上,Shen等人^[87]基于相同的理论方法研究了MEA促进MSA成核的过程,发现以上的碱性及有机胺的非胺基基团理论对MEA促进MSA成核同样起效.MEA促进MSA成核的潜力比目前已知的促进MSA成核潜力最强的MA强,更胜于DMA和三甲胺(TMA)^[33,34,37].4种有机胺促进MSA成核潜力的顺序为 $\text{MEA} > \text{MA} > \text{DMA} \approx \text{TMA}$,因此,Shen等人^[87]指出MEA是目前已知的促进MSA成核

图3 温度为278.15 K条件下, 硫酸二聚体稳态浓度 $\Sigma[(SA)_2]$ (a)和团簇形成速率 J (b)随单体浓度的变化^[86]

Figure 3 Simulated steady-state SA dimer concentration $\Sigma[(SA)_2]$ (a) and the cluster formation rate J (b) as a function of monomer concentration at 278.15 K^[86]

能力最强的有机胺。

此外, Xie等人^[86]还对比了MEA参与SA成核和被 $\cdot OH$ 氧化两条转化途径对MEA去除的贡献。在干燥和相对湿度为50%时, 参与SA的NPF对于MEA去除的贡献分别是 $\cdot OH$ 的0.27~5.2和0.7~13.1倍, 在 $\cdot OH$ 和SA共存的对流层条件下, MEA参与SA的NPF和其与 $\cdot OH$ 反应具有竞争性。特别是在SA浓度很高的区域, 参与SA成核是MEA去除的主要途径。

1.2 乙醇胺的替代品哌嗪及哌嗪的结构类似物的大气转化

哌嗪(PZ)作为环状二胺, 其水溶液被认为是目前基于胺溶液的PCCC技术中使用最广泛的MEA的替代品^[88]。同MEA类似, PZ也具有高的蒸汽压(20°C, 21 Pa)^[89]。因此, 一旦基于PZ溶液的PCCC技术被大规模应用, 会不可避免地释放大量的PZ到大气中。PZ作为MEA的替代品, 其转化导致生成致癌性亚硝胺的风险与MEA的比较尤其值得关注。同PZ类似, 吗啉(MOR)作为环状仲胺, 由于其良好的热稳定性和高的 CO_2 吸收速率, 也被认为是一种潜在的PCCC捕捉试剂^[90]。此外, MOR也被发现是二甘醇胺的降解产物^[91]。除MOR外, 大气中还存在其他PZ的结构类似物如哌啶(PIP)、吡咯烷(PYR)等^[14]。

1.2.1 $\cdot OH$ 引发PZ及其他环状胺的大气氧化

研究发现, $\cdot OH$ 引发PZ氧化生成致癌性亚硝胺的前驱体-N中心自由基的产率低于MEA相同的转化过程^[92]。因此, 他们推测PZ的大气氧化生成致癌性亚硝胺造成的环境风险低于对应的MEA的转化过程, 但他们未能给出 $\cdot OH$ 引发PZ具体的反应机制。

Sarma等人^[93]采用CCSD(T)/6-311G(d,p)//M06-2X/

6-31+G(d,p)方法和正则过渡态理论(canonical transition state theory, CTST)研究了 $\cdot OH$ 引发PZ的初级反应机制与动力学。 $\cdot OH$ 夺取PZ的C-H是最佳反应路径, 且夺取C-H和N-H的 I 值分别为93%和7%。在温度为298 K条件下, PZ的 k_{OH} 值为 $2.86 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与实验值 $(2.38 \pm 0.28) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 接近^[92]。Ren和da Silva^[94]采用G4方法和RRKM/ME理论, 不仅考虑 $\cdot OH$ 与PZ的引发反应, 还考虑引发反应生成的重要自由基的后续反应(图4)。同样发现 $\cdot OH$ 主要夺取PZ的C-H生成C中心自由基(PZ-C), PZ-C的 I 值约为99%(300 K)。此外, Gao等人^[95]在 $\cdot OH$ 引发MOR的大气氧化过程中, 也发现 $\cdot OH$ 夺取与MOR的N原子相邻位置的 $-CH_2-$ 上面的H生成C中心自由基为最佳路径, 并基于ICVT/SCT理论得到温度为298 K条件下的MOR的 k_{OH} 值为 $19.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与实验值 $((14.0 \pm 1.9)$ 和 $(8.0 \pm 0.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$ 接近^[96,97]。Ren和da Silva^[94]通过考察生成的PZ-C自由基的后续反应, 发现PZ-C自由基与 O_2 反应通过生成加成产物过氧自由基(PZ-C- O_2), 并最终协同地发生夺取N-H和C-O断裂生成环状亚胺和 $HO_2\cdot$ 。此外, 还探讨了在污染严重的高浓度NO地区, PZ-C- O_2 与NO生成的烷氧基自由基(PZ-C-O)的进一步转化(包括自身异构与解离及与 O_2 的反应), 发现PZ-C-O的主要归趋是通过开环反应最终生成链状亚胺和 $HO_2\cdot$ 。

1.2.2 $\cdot Cl$ 引发PZ及其他环状胺的大气氧化

Ma等人^[98]采用CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31+G(3df,2p)方法和RRKM/ME理论研究了 $\cdot Cl$ 引发PZ的大气氧化(图4), 重点关注日间PZ和MEA氧化生成致癌性亚硝胺产率的对比。由于 $\cdot Cl$ 与PZ的N原子形成的独特的2c-3e键, 及两者形成的电荷转移络合物使得 $\cdot Cl$ 夺取

图4 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ大气氧化的示意图。红色数字代表 $\cdot\text{Cl}$ 引发反应生成的产物分支比^[98]；黑色数字代表 $\cdot\text{OH}$ 引发反应生成的产物分支比^[93,94]

Figure 4 Proposed atmospheric oxidation reaction scheme of piperazine initiated by $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{Cl}$. The red values represent branching ratios of products for $\cdot\text{Cl}$ -initiated reaction^[98]; the black values represent branching ratios of products for $\cdot\text{OH}$ -initiated reaction^[93,94]

PZ的N-H形成N中心自由基(PZ-N)是最可行的,这与 $\cdot\text{OH}$ 引发反应机制不同。 $\cdot\text{Cl}$ 引发反应生成PZ-N自由基的产率约为 $\cdot\text{OH}$ 引发反应的10倍,且 $k_{\text{Cl}}/k_{\text{OH}}$ 的比值为2。此外,刘聪等人^[99]采用CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)//MP2/6-31+G(d,p)方法和RRKM/ME理论研究了 $\cdot\text{Cl}$ 引发3种环状胺(MOR、PIP、PYR)的大气氧化。同样发现, $\cdot\text{Cl}$ 与3种环状胺的最佳反应路径都是夺取N-H生成N中心自由基。在298 K条件下, $\cdot\text{Cl}$ 引发MOR、PIP和PYR的 k_{Cl} 值均在 $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级。Ma等人^[98]进一步研究了引发反应生成的重要PZ-N自由基的后续转化(包括自身异构与解离及与 O_2/NO 的双分子反应)。PZ-N自由基的自身异构与解离很难(单分子反应速率常数 k_{uni} 为 $3.2 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$, 298 K);与 O_2 的反应遵循直接氢夺取的反应机制且反应很慢($k_{\text{O}_2}=2.4 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 298 K);与NO反应最终生成致癌性的亚硝胺($k_{\text{NO}}=7.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 298 K)。对比3条反应路径的伪一级反应速率,发现当 $[\text{NO}] \geq 5 \text{ ppb}$ 时,与NO的反应是PZ-N自由基的主要归趋。然而,不同于Xie等人^[77]之前MEA体系的研究,即使在非常低的 $[\text{NO}]$ (如5 ppt)条件下,PZ-N自由基与 O_2 (0.01 s^{-1})和它与NO(0.009 s^{-1})的反应也会发生竞争。因此,指出N中心自由基的结构对于其与 O_2/NO 的竞争反应起着重要作用。最后,综合评估了日间 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ和MEA生成N中心

心自由基和致癌性亚硝胺的产率,发现 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ生成N中心自由基的产率低于MEA,但当 $[\text{NO}] < 5 \text{ ppb}$ 及 $[\cdot\text{Cl}]/[\cdot\text{OH}]=1\%$ 或 10% 时, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ生成致癌性亚硝胺的产率均高于MEA(图5),这与之前实验仅根据生成的N中心自由基的产率得到的评估结果不同。表明在对流层 $[\text{NO}]$ 条件下, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ氧化生成致癌性亚硝胺造成的环境风险高于MEA,且有机胺氧化生成的N中心自由基的产率并不能够代表其最终生成致癌性亚硝胺的产率。

在Ma等人^[98]的研究基础上,Liu等人^[100]采用CCSD(T)/6-311+G(2df,2p)//MP2/6-31+G(d,p)方法和TST理论研究了28个N中心自由基(N中心自由基的母体有机胺包括简单的烷基胺、醇胺、环状胺、二胺等)与 O_2 的反应,分别计算28个N中心自由基与 O_2 的反应机制及对应的 k_{O_2} 值。发现 k_{O_2} 值的变化范围在 $10^{-16} \sim 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$,说明 k_{O_2} 值具有结构依赖性,与Ma等人的结论一致。Alam等人^[101]通过研究 $\text{CH}_3\text{NH}\cdot$ 与 O_2 的反应也发现相似的结论。此外,对比两种典型大气 $[\text{NO}]$ (5 ppb和5 ppt)条件下,28种N中心自由基与 O_2/NO 的竞争反应,发现大多数N中心自由基会竞争地与 O_2 和NO反应。进一步分析影响 k_{O_2} 值的影响因素,发现与N原子相连的C-H键能和N中心自由基的空间结构是影响 k_{O_2} 值的主要因素。基于机制分析,建立了能够高效预测室温

图5 在两个极端 $[\cdot\text{Cl}]$ 下, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ和MEA氧化生成的总亚硝胺的产率($\Gamma_{\text{亚硝胺总}}$)随NO浓度 $[\text{NO}]$ 的变化^[98]. (a) $[\cdot\text{Cl}]/[\cdot\text{OH}]=1\%$; (b) $[\cdot\text{Cl}]/[\cdot\text{OH}]=10\%$

Figure 5 Estimated overall yield of nitrosamine ($\Gamma_{\text{nitro-overall}}$) for the PZ and MEA reactions initiated by $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{Cl}$ in two extreme $[\cdot\text{Cl}]$ conditions^[98]. (a) $[\cdot\text{Cl}]/[\cdot\text{OH}]=1\%$; (b) $[\cdot\text{Cl}]/[\cdot\text{OH}]=10\%$

(298 K)下N中心自由基的 $\log k_{\text{O}_2}$ 值的定量构效关系模型(quantitative structure-activity relationship, QSAR). 所构建的QSAR预测模型均具有良好的拟合度、稳健性和预测能力(图6). 该模型只适用于局域的N中心自由基, 为评价N中心自由基生成亚硝胺的产率提供数据支持.

1.2.3 参与基于SA的成核

PZ作为一种有机碱, 其也可能与大气中的重要成核前驱体SA通过酸碱反应参与基于SA的NPF, 进而从大气中被去除. 重要的是, PZ参与SA的成核过程可能会与其日间被 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 氧化的过程发生竞争, 进而会影响其生成的致癌性亚硝胺的产率, 最终影响PZ和MEA生成致癌性亚硝胺的相对环境风险.

Ma等人^[102]在其前期 $\cdot\text{Cl}$ 引发PZ大气氧化工作的基础上, 进一步采用量子化学计算(DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// $\omega\text{B97X-D/6-31++G(d,p)}$)方法和ACDC模型研究了PZ参与SA成核的过程, 考察了PZ与SA分子团簇 $((\text{PZ})_x(\text{SA})_y, x, y = 0, 1, 2, 3, 4)$ 的形成机制和动力

学, 并与链状二胺腐胺PUT、DMA和MEA促进SA成核的潜力作对比, 最后分析参与SA成核对PZ日间被 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 氧化生成的致癌性亚硝胺产率的影响. PZ在ppt浓度水平时能够促进基于SA的NPF, 揭示了环状二胺能够促进基于SA的成核, 且其在参与SA成核过程中的作用与单胺相似. 更重要的是, PZ促进SA成核的潜力略小于链状二胺PUT, 但大于目前实验和理论确定的促进SA成核最强的DMA及MEA. 除了MEA以外, 上述4种有机胺促进SA成核的潜力与这4种有机胺的气相碱性(GB)的顺序大致是相同的(GB, PUT 954.3, PZ 914.7, DMA 896.5, MEA 896.8 kJ mol^{-1}). PZ-SA团簇的增长主要是通过逐步加SA或PZ分子单体的过程长大的, 形成的 $(\text{PZ})_1(\text{SA})_1$ 团簇是团簇形成的限速步骤. 此外, 进一步考虑1, 2, 3, 4, 5个 H_2O 分子与团簇 $(\text{PZ})_{1-2}(\text{SA})_{1-2}$ 的形成热力学和动力学信息, 进而考察水合效应对PZ-SA团簇的形成动力学的影响, 发现水合对团簇的挥发速率的影响很大, 但对于团簇的形成速率的影响很小. 最

图6 QSAR模型预测与量子化学计算 $\log k_{\text{O}_2}$ 值的拟合图(a)以及杠杆值(h)和标准偏差(δ)的Williams图(b)^[100]

Figure 6 Linear plot between the QSAR predicted $\log k_{\text{O}_2}$ and the calculated $\log k_{\text{O}_2}$ values for the training set and validation set (a), and the Williams plot between the standard residuals (δ) and leverage (h) (b)^[100]

后,通过对比日间被 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 氧化和参与SA成核对PZ去除的贡献,发现在温度为278.15 K条件下,参与SA成核对PZ转化的贡献为0.50~0.97,指出参与基于SA的NPF对PZ的去除起主导作用.重要的是,参与SA成核能够降低PZ和MEA氧化途径生成的致癌性亚硝胺的产率及两者生成致癌性亚硝胺的相对风险.

2 CO_2 捕捉单元有机胺降解产物的大气转化

2.1 叔胺的大气转化

叔胺是大气中一类N原子上不含H的有机胺.叔胺既是 CO_2 捕捉溶剂,也是有机胺捕捉 CO_2 过程的降解产物^[18].此外,一些低分子量叔胺如TMA和三乙胺(TEA)也是目前大气中最常见的烷基胺^[14].目前对于叔胺的大气转化的研究主要包括自由基引发的大气氧化和参与基于酸的NPF.对叔胺的大气氧化的研究主要集中在自由基的引发反应机制与动力学,而对于其引发反应生成的重要C中心自由基后续与 O_2 反应生成的过氧自由基($\text{RO}_2\cdot$)的反应机制与动力学的研究很少.本文主要关注叔胺的大气氧化过程(包括引发反应及引发反应生成的重要C中心自由基的后续反应)的理论研究.而对于叔胺参与基于酸的NPF的过程,目前被广泛研究的是最简单的叔胺TMA促进基于SA和MSA的NPF过程^[33,34,37~39,42,43,46].

Onel等人^[103]采用实验和计算模拟的方法研究了在有 O_2 存在条件下, $\cdot\text{OH}$ 引发TMA的大气氧化,发现在TMA的氧化实验中能够观测到 $\cdot\text{OH}$ 循环的现象.进一步通过量子化学计算研究了 $\cdot\text{OH}$ 与TMA的引发反应(CCSD(T*)-F12a/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ方法)及引发反应生成的重要自由基后续与 O_2 的反应(B3LYP/aug-cc-pVTZ方法),发现 $\cdot\text{OH}$ 与TMA的 k_{OH} 值在 $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级(298 K),TMA被 $\cdot\text{OH}$ 氧化形成的C中心自由基后续与 O_2 反应形成的 O_2 加成中间体通过自身异构(氢迁移后裂解)最终能够发生 $\cdot\text{OH}$ 循环的现象.Nicovich等人^[104]采用实验和计算模拟方法研究了 $\cdot\text{Cl}$ 引发TMA的反应机制与动力学.发现 $\cdot\text{Cl}$ 与TMA的N原子能够形成稳定的2c-3e键的反应前络合物,且TMA的 k_{Cl} 值在 $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级(298 K).Furuhama等人^[105]考察了 O_3 引发TMA的反应机制与动力学,发现 O_3 与TMA的反应很慢,反应速率常数(k_{O_3})在 $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级(298 K).

除了上述研究外,前人从 $\cdot\text{OH}$ 或 O_3 引发伯胺、仲胺

和叔胺的大气氧化实验中发现只有叔胺(TMA和TEA)能够通过非盐产物贡献SOA的形成,且TMA生成的非盐SOA的产率高于TEA^[13,106~108].实验推测这主要是由叔胺形成的含N的 $\text{RO}_2\cdot$ 的双分子反应($\text{RO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot / \text{RO}_2\cdot$)导致的.近年来,人们发现VOCs形成的 $\text{RO}_2\cdot$ 可以通过自氧化过程(氢迁移/环化后加氧)最终生成高O:C比产物,进而贡献SOA的形成^[109~118].虽然Onel等人^[103]对于TMA氧化形成的含N的 $\text{RO}_2\cdot$ 的后续转化做了初步研究,但对于TMA形成的含N的 $\text{RO}_2\cdot$ 能否发生自氧化机制,哪些产物贡献SOA的形成仍不清楚.此外,基于前人实验可以看出,叔胺的大气氧化具有结构依赖性.因此,有必要进一步研究不同结构的叔胺形成的具有不同结构的含N的 $\text{RO}_2\cdot$ 化学.

2.2 酰胺的大气转化

酰胺的一个重要来源是通过有机胺的大气氧化生成的^[14,22].除此以外,研究发现在基于胺的PCCC技术中有机胺的降解也是酰胺的一个重要来源,在基于MEA的PCCC技术的捕捉单元释放的气体中检测到了甲酰胺的存在^[119].目前,在大气中已检测到多种酰胺^[14].Yao等人^[120]在中国上海的城市大气中也检测到了酰胺,浓度可达ppb水平.近8年来,科学家采用计算模拟方法不仅关注自由基引发酰胺类物质的大气氧化,也开始关注酰胺参与NPF的过程.

2.2.1 $\cdot\text{OH}$ 引发酰胺的大气氧化

Borduas等人^[121]采用实验和计算模拟方法,研究了 $\cdot\text{OH}$ 引发5种酰胺(甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺和丙酰胺)的大气氧化.采用量子化学G3X-K方法研究了 $\cdot\text{OH}$ 与5种酰胺的引发反应及引发反应生成的重要自由基后续与 O_2 的反应机制,从而解释实验观察到的 k_{OH} 值和产物信息. $\cdot\text{OH}$ 夺取5种酰胺的N-H很难,主要是夺取C(O)-H(存在的条件下)和烷基C-H生成C中心自由基. $\cdot\text{OH}$ 与甲酰胺和N-甲基甲酰胺反应生成的重要C中心自由基与 O_2 反应能够通过过氧自由基的 $\text{HO}_2\cdot$ 损失机制分别生成毒性产物异氰酸(HNCO)和异氰酸甲酯(CH_3NCO),与实验观察到的结果一致.此外,在Borduas等人^[122]研究 $\cdot\text{OH}$ 与还原性有机胺的反应时,同样发现 $\cdot\text{OH}$ 夺取甲酰胺的C(O)-H是最佳反应途径.Bunkan等人^[123]在CCSD(T*)-F12a/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ方法下,也发现 $\cdot\text{OH}$ 引发甲酰胺主要夺取-C(O)-H,并最终主要生成HNCO.此外,还采用CCSD(T*)-F12a/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-

氧自由基进一步转化形成 $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$ 等产物. 采用RRKM/ME理论计算得到3种甲酰胺的 k_{OH} 值均在 $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级(298 K).

2.2.2 $\cdot\text{Cl}$ 引发酰胺的大气氧化

Xie等人^[80]采用量子化学计算(CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/6-31+G(3df,2p)方法)和RRKM/ME理论相结合的方法, 以甲酰胺和 N -甲基甲酰胺为模型化合物, 计算了两种酰胺与 $\cdot\text{Cl}$ 的反应机制和动力学, 重点关注是否其与 $\cdot\text{Cl}$ 反应也能够生成致癌性亚硝胺的前驱体- N 中心自由基. 甲酰胺和 N -甲基甲酰胺与 $\cdot\text{Cl}$ 反应的最可行路径皆为夺取 $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ 最终生成 C 中心自由基. 首次发现含有 NH_x 结构的有机胺与 $\cdot\text{Cl}$ 反应不能生成 N 中心自由基. 此外, 虽然 $\cdot\text{Cl}$ 直接夺取这两种酰胺的 $\text{N}-\text{H}$ 的过程不能与最可行路径产生竞争, 但是 $\cdot\text{Cl}$ 与两种酰胺的 N 原子仍会形成 $2\text{c}-3\text{e}$ 键, 而这种相互作用很弱. 在298 K和1 atm下, 甲酰胺和 N -甲基甲酰胺的 k_{Cl} 值分别为 5.5×10^{-11} 和 $2.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与可获得的实验值(甲酰胺: $4.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, N -甲基甲酰胺: $9.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)接近. 该研究阐明并不是所有的含有 NH_x 结构的有机胺与 $\cdot\text{Cl}$ 反应都能够生成致癌性亚硝胺的前驱体- N 中心自由基, 含有 NH_x 结构的有机胺与 $\cdot\text{Cl}$ 反应具有结构依赖性. 他们关于 $\cdot\text{Cl}$ 与乙烯胺和芳香胺的研究也支持这个结论^[80].

2.2.3 参与NPF过程

Zhao等人^[125]使用B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ方法研究了6种酰胺(甲酰胺、 N -甲基甲酰胺、 N,N -二甲基甲酰胺、乙酰胺、 N -甲基乙酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺)和甲醇形成的1:1团簇的热力学信息. 发现甲醇和酰胺形成的团簇中没有质子转移, 团簇的稳定性主要依赖于氢键. 团簇形成的主要氢键相互作用包括羰基 O 原子和甲醇的 OH 基团以及酰胺的 $-\text{NH}$ 基团与甲醇的 O 原子. 此外, CH 基团和羰基 O 原子或者甲醇 O 原子之间的氢键相互作用也对团簇的稳定性起着重要作用. 指出这种氢键相互作用能主要来自静电、交换和色散相互作用. Ma等人^[126]采用M06-2X/6-311++G(3df, 3pd)方法研究了上述6种酰胺参与SA成核的过程及水合效应. 此外, 还以甲酰胺(FA)-SA为例, 采用ACDC模型研究了该团簇的挥发速率. 研究发现, SA与酰胺形成的团簇中没有质子转移; 在一定程度上, 酰胺能够促进SA成核, 且 H_2O 对团簇的稳定性仅有微弱的促进作用. 基于计算得到的形成自由能, 推测酰胺促进SA成核的能力强于氨气, 但低于MA. ACDC模拟的FA与SA团簇

的挥发速率很快($>10^3 \text{ s}^{-1}$), 且一些大分子团簇如 $(\text{FA})_3$ (SA)的挥发速率常数高达 10^{11} s^{-1} , 推测FA-SA的小分子团簇比大分子团簇更有利于参与NPF. Ge等人^[127]采用M06-2X/6-311++G(3df,3pd)方法考察了1, 2, 3, 4个 H_2O 分子对SA和两种酰胺(尿素和甲酰胺)形成的1:1分子团簇的影响. 发现SA与 $\text{C}=\text{O}$ 基团的相互作用强于其与 $-\text{NH}_2$ 基团的相互作用. 此外, 在水合的酰胺分子团簇中能够观察到质子转移, 但尿素和甲酰胺却表现为不同的质子转移行为. 由于取代基的不同, SA与酰胺形成的分子团簇会存在差别, 如在尿素团簇中存在SA到 $\text{C}=\text{O}$ 基团或者 H_2O 分子的质子转移, 而甲酰胺团簇中则没有发生. 此外, 取代基的不同会影响酰胺与SA形成的团簇的分子间相互作用, 如尿素和SA的团簇的稳定性大于甲酰胺和SA团簇的稳定性, 说明胺基基团对酰胺与SA形成的团簇的稳定性起着重要作用.

2.3 亚胺的大气转化

亚胺是有机胺大气氧化的重要产物^[22]. 然而, 目前对亚胺的大气化学转化过程的研究还很匮乏. Bunkan等人^[128]采用量子化学计算和RRKM/ME理论研究了 $\cdot\text{OH}$ 引发最简单的亚胺 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的大气氧化机制与动力学(图7). 发现 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 可以发生 $\cdot\text{OH}$ 加成和氢夺取两种反应过程, 且氢夺取反应比加成反应容易. 有趣的是, 对于每一条反应路径, 都会经过相同的反应前络合物. 对于加成反应, $\cdot\text{OH}$ 加成到 N 上不可能发生, 加成到 C 上生成 HOCH_2NH 很难(4%). 对于氢夺取反应, $\cdot\text{OH}$ 主要夺取 $\text{N}-\text{H}$ 生成 $\text{CH}_2=\text{N}$ 自由基(49%), 其次是夺取 trans (反式)- CH 生成 $\text{trans}-\text{HC}=\text{NH}$ 自由基(36%)和夺取 cis (顺式)- CH 生成 $\text{cis}-\text{HC}=\text{NH}$ 自由基(12%). Ali和Barker^[129]的进一步研究也证实了该结论的正确性. 此外, Bunkan等人^[128]还发现, 生成的 $\text{CH}_2=\text{N}$ 和 $\text{HC}=\text{NH}$ (trans -和 cis -)自由基进一步与 O_2 反应主要生成 HCN 或少量的 HNC ; HOCH_2NH 与 O_2 主要生成甲酰胺(CHONH_2). HNC 可以进一步通过与 $\cdot\text{OH}$ 的加成及随后 $\text{O}-\text{H}$ 断裂生成异氰酸(HNCO), 并不是像前人认为的那样会导致温室气体 N_2O 的形成. 在298 K和1000 mbar(1 mbar=1 hPa)下, $\cdot\text{OH}$ 引发 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的 k_{OH} 值为 $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 导致 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的大气寿命约为4 d. 因此, 被 $\cdot\text{OH}$ 氧化和其发生水解反应一样对 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的去除起着重要贡献. 此外, 他们还采用G4方法研究了 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与 O_3 的反应, 发现和前人研究 O_3 和 $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$ 反应一样: O_3 和 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的反应很慢(反应速率常

数在 $10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 数量级), O_3 几乎对 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的去除不起作用。

Ali等人^[130]在其前期研究 $\cdot\text{OH}+\text{CH}_2=\text{NH}$ 反应的基础上, 采用CCSD(T)//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ方法和CVT/SCT理论研究了一个 H_2O 分子对 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的反应机制与动力学的影响, 分别考虑了两种不同的反应途径($\text{CH}_2=\text{NH}+\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}\cdot$ 和 $\text{CH}_2=\text{NH}\cdots\text{H}_2\text{O}+\cdot\text{OH}$)。研究发现, 在有 H_2O 分子参与时, $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的反应变得更为复杂。反应前络合物和反应路径的个数分别从无 H_2O 分子参与时的1和4变成有 H_2O 分子参与时的4和8。在有无 H_2O 分子参与条件下, 当温度为300 K时, $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的 k_{OH} 值分别为 5.1×10^{-14} 和 $1.7\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 指出水抑制了大气中 $\cdot\text{OH}$ 氧化 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 。2020年, Ali^[131]采用CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//M06-2X/6-311++G(3df,3pd)方法和CVT/SCT及RRKM/ME理论研究了 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与1, 2个 H_2O 分子生成 CH_2O 和 NH_3 的反应机制与动力学。 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与1个 H_2O 分子反应的能垒很高($>32 \text{ kcal mol}^{-1}$), 加入第2个水分子虽然可以降低 25 kcal mol^{-1} 的反应能垒, 但是 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与 H_2O 分子的反应很慢。 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与 H_2O 的反应途径在大气环境下生成 CH_2O 和 NH_3 很难发生, 该途径也不如他们之前研究的 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 与自由基 $\cdot\text{OH}$ 的反应重要^[129,130]。

2.4 甲胺和二甲胺的大气转化

除上述提到的TMA、酰胺等降解产物外, MA和DMA也是PCCC技术中释放的典型小分子有机胺^[18]。此外, 它们还是大气中含量丰富的低分子量有机胺^[14]。Nielsen等人^[22]在综述里已提到前人针对MA和DMA的大气氧化开展了大量的研究。一般认为, MA和DMA被自由基氧化后会生成重要的C中心自由基或N中心自由基, C中心自由基与 O_2 进一步转化形成亚胺和 $\text{HO}_2\cdot$, N中心自由基与 NO_x 生成致癌性的亚硝胺/硝胺。目前有大量的实验和理论研究考察了MA和DMA促进NPF的潜力, 这里我们不再详细介绍。一般认为, DMA是目前已知的促进SA最强的有机胺^[23,39], 而MA是促进MSA最强的有机胺^[33,34,37]。虽然有大量的工作研究了MA或

图8 $\cdot\text{OH}$ 引发 $\text{CH}_2=\text{NH}$ 的大气氧化机制示意图^[128]。箭头上的数字表示生成对应产物的分支比

Figure 8 Scheme for $\cdot\text{OH}$ initiated atmospheric oxidation of $\text{CH}_2=\text{NH}$ ^[128]. The number on the arrow represents branching ratios of products that arrow point to

DMA促进酸(无机酸或有机酸)的NPF, 但是混合胺对于NPF影响的理论计算还很匮乏, 这是对于有机胺参与NPF需要进一步深入研究的课题。

3 总结与展望

近8年来, 科学家对基于胺溶液的PCCC捕捉单元释放的有机胺的大气氧化和参与NPF的过程有了更深入的理解, 为进一步理解有机胺的大气转化提供了更为全面的理论支撑。但是仍存在以下几方面问题: (1) 研究物种上, 目前的研究主要关注基于胺溶液的PCCC捕捉单元中释放的母体有机胺的大气转化, 对母体有机胺的降解产物的大气转化的研究较少, 且研究的有机胺结构类型比较单一, 缺乏对有机胺的大气转化的结构活性关系的研究; (2) 研究思路, 针对有机胺的一种转化途径, 目前的研究主要关注重要转化途径, 缺乏对有机胺转化的全过程的研究, 如鲜有人研究次要转化途径或者一些重要中间产物的进一步转化。因此, 为全面理解有机胺的大气归趋, 提高对有机胺释放的大气化学的认识, 建议将来开展以下3方面的研究工作: (1) 研究不同结构多样性的有机胺的大气转化, 建立有机胺转化的结构反应性关系; (2) 揭示有机胺的二代或多代降解产物的大气转化, 探究这些降解产物的大气归趋, 完善对有机胺的最终大气归趋的认识; (3) 揭示有机胺的复杂的气-液或气-固转化机制与动力学, 分析反应介质对有机胺转化的影响。

参考文献

- Goldstein A H, Galbally I E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1514–1521
- Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem Rev*, 2003, 103: 4605–4638
- Glasius M, Goldstein A H. Recent discoveries and future challenges in atmospheric organic chemistry. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 2754–2764

- 4 McDonald B C, Gentner D R, Goldstein A H, et al. Long-term trends in motor vehicle emissions in U.S. urban areas. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10022–10031
- 5 Gentner D R, Jathar S H, Gordon T D, et al. Review of urban secondary organic aerosol formation from gasoline and diesel motor vehicle emissions. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 1074–1093
- 6 McDonald B C, Goldstein A H, Harley R A. Long-term trends in california mobile source emissions and ambient concentrations of black carbon and organic aerosol. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 5178–5188
- 7 McDonald B C, de Gouw J A, Gilman J B, et al. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science*, 2018, 359: 760–764
- 8 Lewis A C. The changing face of urban air pollution. *Science*, 2018, 359: 744–745
- 9 Shah R U, Coggon M M, Gkatzelis G I, et al. Urban oxidation flow reactor measurements reveal significant secondary organic aerosol contributions from volatile emissions of emerging importance. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 714–725
- 10 Li K, Li J, Tong S, et al. Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban beijing: Concentrations, emission ratios, and festival effects. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 8021–8036
- 11 Khare P, Gentner D R. Considering the future of anthropogenic gas-phase organic compound emissions and the increasing influence of non-combustion sources on urban air quality. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 5391–5413
- 12 Ziemann P J, Atkinson R. Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6582–6605
- 13 Silva P J, Erupe M E, Price D, et al. Trimethylamine as precursor to secondary organic aerosol formation via nitrate radical reaction in the atmosphere. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4689–4696
- 14 Ge X, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines—Part I. A review. *Atmos Environ*, 2011, 45: 524–546
- 15 da Silva E F, Booth A M. Emissions from postcombustion CO₂ capture plants. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 659–660
- 16 Veltman K, Singh B, Hertwich E G. Human and environmental impact assessment of postcombustion CO₂ capture focusing on emissions from amine-based scrubbing solvents to air. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1496–1502
- 17 Karl M, Wright R F, Berglen T F, et al. Worst case scenario study to assess the environmental impact of amine emissions from a CO₂ capture plant. *Int J Greenh Gas Control*, 2011, 5: 439–447
- 18 Gouedard C, Picq D, Launay F, et al. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *Int J Greenh Gas Control*, 2012, 10: 244–270
- 19 Rao A B, Rubin E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 4467–4475
- 20 Fredriksen S B, Jens K J. Oxidative degradation of aqueous amine solutions of MEA, AMP, MDEA, Pz: A review. *Energy Procedia*, 2013, 37: 1770–1777
- 21 Fostås B, Gangstad A, Nenseter B, et al. Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA. *Energy Procedia*, 2011, 4: 1566–1573
- 22 Nielsen C J, Herrmann H, Weller C. Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6684–6704
- 23 Almeida J, Schobesberger S, Kürten A, et al. Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature*, 2013, 502: 359–363
- 24 Yao L, Garmash O, Bianchi F, et al. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity. *Science*, 2018, 361: 278–281
- 25 Zhang R, Wang G, Guo S, et al. Formation of urban fine particulate matter. *Chem Rev*, 2015, 115: 3803–3855
- 26 Kürten A, Li C, Bianchi F, et al. New particle formation in the sulfuric acid-dimethylamine-water system: Reevaluation of cloud chamber measurements and comparison to an aerosol nucleation and growth model. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 845–863
- 27 Jen C N, McMurry P H, Hanson D R. Stabilization of sulfuric acid dimers by ammonia, methylamine, dimethylamine, and trimethylamine. *J Geophys Res Atmos*, 2014, 119: 7502–7514
- 28 Jen C N, Bachman R, Zhao J, et al. Diamine-sulfuric acid reactions are a potent source of new particle formation. *Geophys Res Lett*, 2016, 43: 867–873
- 29 Glasoe W A, Volz K, Panta B, et al. Sulfuric acid nucleation: An experimental study of the effect of seven bases. *J Geophys Res Atmos*, 2015, 120: 1933–1950
- 30 Elm J, Passananti M, Kurtén T, et al. Diamines can initiate new particle formation in the atmosphere. *J Phys Chem A*, 2017, 121: 6155–6164
- 31 Loukonen V, Kurtén T, Ortega I K, et al. Enhancing effect of dimethylamine in sulfuric acid nucleation in the presence of water—A computational study. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10: 4961–4974
- 32 Li S, Qu K, Zhao H, et al. Clustering of amines and hydrazines in atmospheric nucleation. *Chem Phys*, 2016, 472: 198–207
- 33 Chen H, Finlayson-Pitts B J. New particle formation from methanesulfonic acid and amines/ammonia as a function of temperature. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 243–252

- 34 Chen H, Varner M E, Gerber R B, et al. Reactions of methanesulfonic acid with amines and ammonia as a source of new particles in air. *J Phys Chem B*, 2016, 120: 1526–1536
- 35 Xu J, Finlayson-Pitts B J, Gerber R B. Nanoparticles grown from methanesulfonic acid and methylamine: Microscopic structures and formation mechanism. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 31949–31957
- 36 Kirkby J, Curtius J, Almeida J, et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature*, 2011, 476: 429–433
- 37 Dawson M L, Varner M E, Perraud V, et al. Simplified mechanism for new particle formation from methanesulfonic acid, amines, and water via experiments and *ab initio* calculations. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 18719–18724
- 38 Chen H, Ezell M J, Arquero K D, et al. New particle formation and growth from methanesulfonic acid, trimethylamine and water. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 13699–13709
- 39 Olenius T, Halonen R, Kurtén T, et al. New particle formation from sulfuric acid and amines: Comparison of monomethylamine, dimethylamine, and trimethylamine. *J Geophys Res Atmos*, 2017, 122: 7103–7118
- 40 Chen D, Li D, Wang C, et al. Atmospheric implications of hydration on the formation of methanesulfonic acid and methylamine clusters: A theoretical study. *Chemosphere*, 2020, 244: 125538
- 41 Xu C X, Jiang S, Liu Y R, et al. Formation of atmospheric molecular clusters of methanesulfonic acid-diethylamine complex and its atmospheric significance. *Atmos Environ*, 2020, 226: 117404
- 42 Kurtén T, Loukonen V, Vehkamäki H, et al. Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 4095–4103
- 43 Erupe M E, Viggiano A A, Lee S H. The effect of trimethylamine on atmospheric nucleation involving H₂SO₄. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 4767–4775
- 44 Xu W, Zhang R. A theoretical study of hydrated molecular clusters of amines and dicarboxylic acids. *J Chem Phys*, 2013, 139: 064312
- 45 Lin Y, Ji Y, Li Y, et al. Interaction between succinic acid and sulfuric acid-base clusters. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 8003–8019
- 46 Arquero K D, Xu J, Gerber R B, et al. Particle formation and growth from oxalic acid, methanesulfonic acid, trimethylamine and water: A combined experimental and theoretical study. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 28286–28301
- 47 Chen J, Jiang S, Liu Y R, et al. Interaction of oxalic acid with dimethylamine and its atmospheric implications. *RSC Adv*, 2017, 7: 6374–6388
- 48 Han Y J, Feng Y J, Miao S K, et al. Hydration of 3-hydroxy-4,4-dimethylglutaric acid with dimethylamine complex and its atmospheric implications. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 25780–25791
- 49 Hong Y, Liu Y R, Wen H, et al. Interaction of oxalic acid with methylamine and its atmospheric implications. *RSC Adv*, 2018, 8: 7225–7234
- 50 Lu Y, Liu L, Ning A, et al. Atmospheric sulfuric acid-dimethylamine nucleation enhanced by trifluoroacetic acid. *Geophys Res Lett*, 2020, 47: e2019GL085627
- 51 Vereecken L, Francisco J S. Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6259–6293
- 52 Vereecken L, Glowacki D R, Pilling M J. Theoretical chemical kinetics in tropospheric chemistry: Methodologies and applications. *Chem Rev*, 2015, 115: 4063–4114
- 53 Ge X, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines—Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning. *Atmos Environ*, 2011, 45: 561–577
- 54 Qiu C, Zhang R. Multiphase chemistry of atmospheric amines. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 5738–5752
- 55 Lee D Y, Wexler A S. Atmospheric amines—Part III: Photochemistry and toxicity. *Atmos Environ*, 2013, 71: 95–103
- 56 Cape J N, Cornell S E, Jickells T D, et al. Organic nitrogen in the atmosphere—Where does it come from? A review of sources and methods. *Atmos Res*, 2011, 102: 30–48
- 57 Xie H B, Li C, He N, et al. Atmospheric chemical reactions of monoethanolamine initiated by OH radical: Mechanistic and kinetic study. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 1700–1706
- 58 Onel L, Blitz M A, Seakins P W. Direct determination of the rate coefficient for the reaction of OH radicals with monoethanol amine (MEA) from 296 to 510 K. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 853–856
- 59 Karl M, Dye C, Schmidbauer N, et al. Study of OH-initiated degradation of 2-aminoethanol. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12: 1881–1901
- 60 Borduas N, Abbott J P D, Murphy J G. Gas phase oxidation of monoethanolamine (MEA) with OH radical and ozone: Kinetics, products, and particles. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 6377–6383
- 61 Manzoor S, Simperler A, Korre A. A theoretical study of the reaction kinetics of amines released into the atmosphere from CO₂ capture. *Int J Greenh Gas Control*, 2015, 41: 219–228
- 62 Nielsen C J, D'Anna B, Karl M, et al. Atmospheric Degradation of Amines (ADA). Summary Report: Photo-oxidation of Methylamine, Dimethylamine and Trimethylamine. Climit Project No. 201604. Kjeller: Norsk Institutt for Luftforskning, 2011
- 63 Onel L, Blitz M A, Breen J, et al. Branching ratios for the reactions of OH with ethanol amines used in carbon capture and the potential impact on

- carcinogen formation in the emission plume from a carbon capture plant. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 25342–25353
- 64 da Silva G. Atmospheric chemistry of 2-aminoethanol (MEA): Reaction of the $\text{NH}_2\cdot\text{CHCH}_2\text{OH}$ radical with O_2 . *J Phys Chem A*, 2012, 116: 10980–10986
- 65 Wingenter O W, Sive B C, Blake N J, et al. Atomic chlorine concentrations derived from ethane and hydroxyl measurements over the equatorial pacific ocean: Implication for dimethyl sulfide and bromine monoxide. *J Geophys Res*, 2005, 110: D20308
- 66 Faxon C B, Allen D T. Chlorine chemistry in urban atmospheres: A review. *Environ Chem*, 2013, 10: 221
- 67 Li J, Cao H, Han D, et al. Computational study on the mechanism and kinetics of Cl-initiated oxidation of vinyl acetate. *Atmos Environ*, 2014, 94: 63–73
- 68 Young C J, Washenfelder R A, Edwards P M, et al. Chlorine as a primary radical: Evaluation of methods to understand its role in initiation of oxidative cycles. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 3427–3440
- 69 Sun C, Xu B, Zhang S. Atmospheric reaction of Cl + methacrolein: A theoretical study on the mechanism, and pressure- and temperature-dependent rate constants. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 3541–3551
- 70 Thornton J A, Kercher J P, Riedel T P, et al. A large atomic chlorine source inferred from mid-continental reactive nitrogen chemistry. *Nature*, 2010, 464: 271–274
- 71 Mielke L H, Furgeson A, Osthoff H D. Observation of ClNO_2 in a mid-continental urban environment. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8889–8896
- 72 Mielke L H, Furgeson A, Odame-Ankrah C A, et al. Ubiquity of ClNO_2 in the urban boundary layer of Calgary, Alberta, Canada. *Can J Chem*, 2016, 94: 414–423
- 73 Le Breton M, Hallquist Å M, Pathak R K, et al. Chlorine oxidation of VOCs at a semi-rural site in Beijing: Significant chlorine liberation from ClNO_2 and subsequent gas- and particle-phase Cl-VOC production. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 13013–13030
- 74 Faxon C, Bean J, Ruiz L. Inland concentrations of Cl_2 and ClNO_2 in southeast texas suggest chlorine chemistry significantly contributes to atmospheric reactivity. *Atmosphere*, 2015, 6: 1487–1506
- 75 Liu X, Qu H, Huey L G, et al. High levels of daytime molecular chlorine and nitryl chloride at a rural site on the north China plain. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 9588–9595
- 76 Tham Y J, Wang Z, Li Q, et al. Significant concentrations of nitryl chloride sustained in the morning: Investigations of the causes and impacts on ozone production in a polluted region of northern China. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 14959–14977
- 77 Xie H B, Ma F, Wang Y, et al. Quantum chemical study on $\cdot\text{Cl}$ -initiated atmospheric degradation of monoethanolamine. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 13246–13255
- 78 Tang Y, Nielsen C J. A systematic theoretical study of imines formation from the atmospheric reactions of RnNH_{2-n} with O_2 and NO_2 ($\text{R}=\text{CH}_3$ and CH_3CH_2 ; $n=1$ and 2). *Atmos Environ*, 2012, 55: 185–189
- 79 Lindley C R C, Calvert J G, Shaw J H. Rate studies of the reactions of the $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ radical with O_2 , NO , and NO_2 . *Chem Phys Lett*, 1979, 67: 57–62
- 80 Xie H B, Ma F, Yu Q, et al. Computational study of the reactions of chlorine radicals with atmospheric organic compounds featuring $\text{NH}_x\text{-}\pi$ -bond ($x=1, 2$) structures. *J Phys Chem A*, 2017, 121: 1657–1665
- 81 Johnson D, Marston G. The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 699–716
- 82 Ma X, Zhao X, Wei Y, et al. Effect of multifunctional compound monoethanolamine on criegee intermediates reactions and its atmospheric implications. *Sci Total Environ*, 2020, 715: 136812
- 83 Perraud V, Horne J R, Martinez A S, et al. The future of airborne sulfur-containing particles in the absence of fossil fuel sulfur dioxide emissions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 13514–13519
- 84 Eisele F L, Tanner D J. Measurement of the gas phase concentration of H_2SO_4 and methane sulfonic acid and estimates of H_2SO_4 production and loss in the atmosphere. *J Geophys Res*, 1993, 98: 9001–9010
- 85 Berresheim H. Gas-aerosol relationships of H_2SO_4 , MSA, and OH: Observations in the coastal marine boundary layer at Mace Head, Ireland. *J Geophys Res*, 2002, 107: 8100
- 86 Xie H B, Elm J, Halonen R, et al. Atmospheric fate of monoethanolamine: Enhancing new particle formation of sulfuric acid as an important removal process. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8422–8431
- 87 Shen J, Xie H B, Elm J, et al. Methanesulfonic acid-driven new particle formation enhanced by monoethanolamine: A computational study. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 14387–14397
- 88 Rochelle G, Chen E, Freeman S, et al. Aqueous piperazine as the new standard for CO_2 capture technology. *Chem Eng J*, 2011, 171: 725–733
- 89 Kirk-Othmer. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1978
- 90 Liu K, Jinka K M, Remias J E, et al. Absorption of carbon dioxide in aqueous morpholine solutions. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 15932–15938
- 91 Matin N S, Remias J E, Neathery J K, et al. The equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of morpholine: Experimental data

- and thermodynamic modeling. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5221–5229
- 92 Onel L, Dryden M, Blitz M A, et al. Atmospheric oxidation of piperazine by OH has a low potential to form carcinogenic compounds. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1: 367–371
- 93 Sarma P J, Gour N K, Bhattacharjee D, et al. Hydrogen atom abstraction from piperazine by hydroxyl radical: A theoretical investigation. *Mol Phys*, 2017, 115: 962–970
- 94 Ren Z, da Silva G. Atmospheric oxidation of piperazine initiated by OH: A theoretical kinetics investigation. *ACS Earth Space Chem*, 2019, 3: 2510–2516
- 95 Gao H, Wang M, Jin T, et al. Direct dynamics study on hydrogen abstraction reaction of morpholine with hydroxyl radical. *Theor Chem Acc*, 2015, 134: 96
- 96 Al Rashidi M, El Masri A, Roth E, et al. UV spectra and OH-oxidation kinetics of gaseous phase morpholinic compounds. *Atmos Environ*, 2014, 88: 261–268
- 97 SenGupta S, Indulkar Y, Kumar A, et al. Kinetics of gas-phase reaction of OH with morpholine: An experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 7709–7715
- 98 Ma F F, Ding Z Z, Elm J, et al. Atmospheric oxidation of piperazine initiated by $\cdot\text{Cl}$: Unexpected high nitrosamine yield. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 9801–9809
- 99 Liu C, Ma F F, Fu Z H, et al. Atmospheric transformation mechanism and kinetics of three cyclic NH-containing compounds initiated by $\cdot\text{Cl}$ (in Chinese). *Asian J Ecotoxicol*, 2019, 14: 65–72 [刘聪, 马芳芳, 付自豪, 等. $\cdot\text{Cl}$ 引发3种环状含有NH结构有机化合物的大气转化机制及动力学. *生态毒理学报*, 2019, 14: 65–72]
- 100 Liu C, Ma F, Elm J, et al. Mechanism and predictive model development of reaction rate constants for N-center radicals with O_2 . *Chemosphere*, 2019, 237: 124411
- 101 Alam M A, Ren Z, da Silva G. Nitramine and nitrosamine formation is a minor pathway in the atmospheric oxidation of methylamine: A theoretical kinetic study of the $\text{CH}_3\text{NH} + \text{O}_2$ reaction. *Int J Chem Kinet*, 2019, 51: 723–728
- 102 Ma F, Xie H B, Elm J, et al. Piperazine enhancing sulfuric acid-based new particle formation: Implications for the atmospheric fate of piperazine. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 8785–8795
- 103 Onel L, Thonger L, Blitz M A, et al. Gas-phase reactions of OH with methyl amines in the presence or absence of molecular oxygen. An experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 10736–10745
- 104 Nicovich J M, Mazumder S, Laine P L, et al. An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, and $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 911–917
- 105 Furuhashi A, Imamura T, Maeda S, et al. Theoretical study of initial reactions of amine $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{(3-n)}$ ($n = 1, 2, 3$) with ozone. *Chem Phys Lett*, 2018, 692: 111–116
- 106 Price D J, Clark C H, Tang X, et al. Proposed chemical mechanisms leading to secondary organic aerosol in the reactions of aliphatic amines with hydroxyl and nitrate radicals. *Atmos Environ*, 2014, 96: 135–144
- 107 Price D J, Kacarab M, Cocker D R, et al. Effects of temperature on the formation of secondary organic aerosol from amine precursors. *Aerosol Sci Tech*, 2016, 50: 1216–1226
- 108 Tang X, Price D, Praske E, et al. NO_3 radical, OH radical and O_3 -initiated secondary aerosol formation from aliphatic amines. *Atmos Environ*, 2013, 72: 105–112
- 109 Bianchi F, Kurtén T, Riva M, et al. Highly oxygenated organic molecules (HOM) from gas-phase autoxidation involving peroxy radicals: A key contributor to atmospheric aerosol. *Chem Rev*, 2019, 119: 3472–3509
- 110 Guo X, Ma F, Liu C, et al. Atmospheric oxidation mechanism and kinetics of isoprene initiated by chlorine radicals: A computational study. *Sci Total Environ*, 2020, 712: 136330
- 111 Møller K H, Otkjær R V, Chen J, et al. Double bonds are key to fast unimolecular reactivity in first-generation monoterpene hydroxy peroxy radicals. *J Phys Chem A*, 2020, 124: 2885–2896
- 112 Møller K H, Bates K H, Kjaergaard H G. The importance of peroxy radical hydrogen-shift reactions in atmospheric isoprene oxidation. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 920–932
- 113 Xu L, Møller K H, Crounse J D, et al. Unimolecular reactions of peroxy radicals formed in the oxidation of α -pinene and β -pinene by hydroxyl radicals. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 1661–1674
- 114 Molteni U, Bianchi F, Klein F, et al. Formation of highly oxygenated organic molecules from aromatic compounds. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 1909–1921
- 115 Jenkin M E, Valorso R, Aumont B, et al. Estimation of rate coefficients and branching ratios for reactions of organic peroxy radicals for use in automated mechanism construction. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 7691–7717
- 116 Wang S, Riva M, Yan C, et al. Primary formation of highly oxidized multifunctional products in the OH-initiated oxidation of isoprene: A

- combined theoretical and experimental study. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 12255–12264
- 117 Wang S, Wu R, Berndt T, et al. Formation of highly oxidized radicals and multifunctional products from the atmospheric oxidation of alkylbenzenes. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8442–8449
- 118 Ehn M, Berndt T, Wildt J, et al. Highly oxygenated molecules from atmospheric autoxidation of hydrocarbons: A prominent challenge for chemical kinetics studies. *Int J Chem Kinet*, 2017, 49: 821–831
- 119 Zhu L, Schade G W, Nielsen C J. Real-time monitoring of emissions from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 14306–14314
- 120 Yao L, Wang M Y, Wang X K, et al. Detection of atmospheric gaseous amines and amides by a high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer with protonated ethanol reagent ions. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 14527–14543
- 121 Borduas N, da Silva G, Murphy J G, et al. Experimental and theoretical understanding of the gas phase oxidation of atmospheric amides with OH radicals: Kinetics, products, and mechanisms. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 4298–4308
- 122 Borduas N, Abbatt J P D, Murphy J G, et al. Gas-phase mechanisms of the reactions of reduced organic nitrogen compounds with OH radicals. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 11723–11734
- 123 Bunkan A J C, Mikoviny T, Nielsen C J, et al. Experimental and theoretical study of the OH-initiated photo-oxidation of formamide. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 1222–1230
- 124 Bunkan A J C, Hertzler J, Mikoviny T, et al. The reactions of *N*-methylformamide and *N,N*-dimethylformamide with OH and their photo-oxidation under atmospheric conditions: Experimental and theoretical studies. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 7046–7059
- 125 Zhao H, Tang S, Xu X, et al. Hydrogen bonding interaction between atmospheric gaseous amides and methanol. *Int J Mol Sci*, 2016, 18: 4
- 126 Ma X, Sun Y, Huang Z, et al. A density functional theory study of the molecular interactions between a series of amides and sulfuric acid. *Chemosphere*, 2019, 214: 781–790
- 127 Ge P, Luo G, Luo Y, et al. A molecular-scale study on the hydration of sulfuric acid-amide complexes and the atmospheric implication. *Chemosphere*, 2018, 213: 453–462
- 128 Bunkan A J C, Tang Y, Sellevåg S R, et al. Atmospheric gas phase chemistry of $\text{CH}_2=\text{NH}$ and HNC. A first-principles approach. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 5279–5288
- 129 Ali M A, Barker J R. Comparison of three isoelectronic multiple-well reaction systems: $\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$, $\text{OH}+\text{CH}_2\text{CH}_2$, and $\text{OH}+\text{CH}_2\text{NH}$. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 7578–7592
- 130 Ali M A, Balaganesh M, Lin K C. Catalytic effect of a single water molecule on the $\text{OH}+\text{CH}_2\text{NH}$ reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 4297–4307
- 131 Ali M A. Computational studies on the gas phase reaction of methylenimine (CH_2NH) with water molecules. *Sci Rep*, 2020, 10: 10995

Summary for “计算模拟研究挥发性有机胺的大气转化机制与动力学”

Computational study on atmospheric transformation mechanisms and kinetics of volatile amines

Fangfang Ma, Hong-Bin Xie^{*} & Jingwen Chen

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^{*} Corresponding author, E-mail: hbxie@dlut.edu.cn

Ambient atmosphere contains large amounts of volatile organic compounds (VOCs). They have both anthropogenic and biogenic sources. In general, natural sources dominate over anthropogenic sources on a global scale. However, anthropogenic emissions play an important role in urbanized areas. VOCs released into the atmosphere can undergo various atmospheric transformation. Previous studies indicated that the atmospheric transformation of VOCs can contribute to the formation of O₃ and secondary organic aerosol (SOA), which can influence the regional air quality and the global climate. Therefore, detailed atmospheric transformation mechanisms and kinetics of VOCs are indispensable to quantify the regional or global impacts of VOCs chemistry.

Amines are an important kind of VOCs, and are emitted from a variety of natural and anthropogenic sources including animal husbandry, biomass burning, motor vehicles, cooking, fish processing, sewage treatment, waste incineration, vegetation, soil and ocean, etc. In addition, CO₂ capture unit in a promising amines-based post-combustion CO₂ capture (PCCC) technology has become an important source of anthropogenic amines in the atmosphere. Besides, it has been found that amines solvents can be degraded in the capture units, and the solvents degradation can take as much as 10% of total cost of CO₂ capture. The degradation products of amines in the capture units include some low molecular weight amines (such as methylamine, dimethylamine, trimethylamine), ammonia, amides, nitrosamines, aldehydes, and other species. Therefore, with the large-scale application of amines-based PCCC technology, the types and concentrations of amines in the atmosphere will be increased. In recent years, more and more attentions have been paid to the atmospheric transformation mechanisms and kinetics of amines emitted from PCCC units.

Based on the previous review of the atmospheric transformation of amines, this review summarized the latest results from computational studies on the atmospheric transformation mechanisms and kinetics of amines emitted from PCCC units published after the year 2012. The two kinds of atmospheric transformation pathways (oxidation reactions and participation in the new particle formation) of CO₂ capture related amines were summarized in this review. Finally, an outlook for atmospheric transformation of amines was proposed. This could be helpful to understand the fate of amines from PCCC units and its impacts on human health and the environment.

volatile organic compounds, post-combustion CO₂ capture, amines, computational studies, atmospheric transformation mechanisms and kinetics

doi: [10.1360/TB-2020-0784](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0784)